Über einige
Derivate des Diamidostilbens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Max Brasch

aus Marienaue.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1894.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. O. Fischer zu Erlangen während des Sommersemesters 1893 und des Wintersemesters 1893/94 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. O. Fischer meinen Dank für die mir gezeigte gütige Unterstützung auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0153

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit war die durch Prof. O. Fischer und E. Hepp bewerkstelligte Überführung von Paranitrotoluol in Paradiamidostilben, sowie von letzterem einige Derivate darzustellen.

Das Stilben gehört zur Dibenzylgruppe, deren Verbindungen sich dadurch auszeichnen, dass die beiden Benzolkerne durch zwei Kohlenstoffatome zusammenhängen.

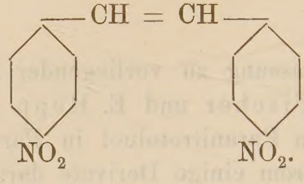
Nach Behr und van Dorp bildet sich Stilben beim Überleiten von Toluol über glühendes Bleioxyd neben andern Kohlenwasserstoffen, wie Diphenyl, Phenanthren und Anthracen.

Nach H. Klinger liefert der amorphe Benzothialdehyd beim Erhitzen mit Kupfer Stilben.

Nach Liebermann wird es beim Glühen des Tolantetrachlorids mit Zinkstaub erhalten.

Mit Antimontrichlorid verursachte die kleinste Spur von Stilben eine tief orange Färbung, welche leicht bei stärkerem Erhitzen wieder verschwindet. Die älteste Darstellungsmethode des Dinitrostilbens rührt von Strakosch her, welcher, in der Hoffnung, einen Azo- oder Azoxybenzylalkohol zu erhalten, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzylchlorid gleichzeitig mit der Reduktion der Nitrogruppe die Substitution des Chlors durch Hydroxyl zu bewirken suchte. Diese Annahme verwirklichte sich jedoch nicht, vielmehr wirkte die alkoholische Kalilauge, ohne dass der darin enthaltene Alkohol an der Reaktion mit teilnahm, einfach so auf das Nitrobenzylchlorid, in welcher Weise das

Kaliumhydrat die Chloranhydride und Jodanhydride der Fettreihe angreift. Es wurde Salzsäure abgespalten und zwei so entstandene zweiwertige Reste lagerten sich mit Hilfe der frei werdenden Affinitäten an einander, woraus Dinitrostilben gebildet wurde.



Laurent versuchte, das Dinitrostilben durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stilben darzustellen; er erhielt gelbe, harzartige Körper, welche ein Gemisch von Mono- und Dinitrostilben waren.

Behr und van Dorp änderten die Behandlung des Stilbens mit Salpetersäure in der Weise ab, dass es ohne Erwärmen in Äther gelöst und unter starkem Abkühlen mit rauchender Salpetersäure tropfenweise versetzt wurde. Die heftige Reaktion rührte natürlich hauptsächlich von der Einwirkung der Salpetersäure auf den Äther her.

Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine in schönen, weissen Nadeln krystallisierende Substanz in grossen Krystallrosetten abgeschieden.

Das Diamidostilben stellte Strakosch dar durch Digestion von Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium im zugeschmolzenen Rohr bei 100°.

Nach Klinger bildet sich bei Einwirkung von Natriummethylat auf p-Nitrotoluol ein braunrotes Kondensationsprodukt, welches bei der Reduktion mit Zinnchlorür in eine bei 227° schmelzende Base übergeht.

Diese Base hielt Klinger nicht für Diamidostilben, sondern für Diamidobenzyltoluol.

Die von Strakosch angegebenen Eigenschaften des Diamidostilbens waren weit verschieden von denjenigen, welche Klinger angiebt.

Um diese Frage zu entscheiden, haben Bender und Schultz einerseits diese Base, andererseits das Diamidostilben durch Reduktion des Dinitrostilbens aus p-Nitrobenzylchlorid dargestellt und beide Verbindungen genau mit einander verglichen. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Base von Klinger wirklich Diamidostilben ist.

Die Darstellung von Azofarbstoffen aus den Paradiaminen des Stilbens und Fluorens findet in der Weise statt, dass man zunächst die betreffende Base vermittelst salpetriger Säure in die entsprechende Tetrazoverbindung überführt und die letztere sodann mit einem Amin, einem Phenol oder einer Sulfosäure oder Carbonsäure eines Amins oder Phenols combiniert. Man erhält aus den Tetrazoverbindungen des Stilbens und Fluorens durch Combination mit α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure und β-Oxynaphtoesulfosäuren blauviolette bis blaue Farbstoffe, durch Vereinigung der Tetrazoverbindungen mit Salicylsäure gelbe und mit α-Naphtylaminsulfosäure rote Farbstoffe. Diese sämtlichen Farbstoffe haben die Eigenschaft, ungebeizte Pflanzenfaser im Seifenbade oder alkalischen Bade direkt zu färben.

Die neueste Methode, Diamidostilben darzustellen, haben Prof. O. Fischer und E. Hepp erfunden.

Trägt man in 10 Teile einer konzentrierten methylalkoholischen Natronlauge einen Teil p-Nitrotoluol unter Umrühren und gelindem Erwärmen ein, so färbt sich die Masse alsbald intensiv rot und erstarrt nach etwa 10—15 Minuten zu einem dicken Brei. Derselbe wird in ungefähr die hundertfache Menge Wasser eingetragen, der eigelbe Niederschlag abfiltriert, gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Das eingeengte alkoholische Filtrat setzte nach dem Erkalten reichliche Mengen von

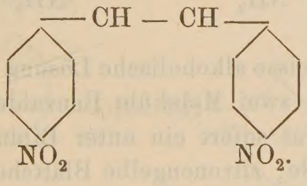
gelblichen Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 179° schmolzen. Dieser Körper stellte das bekannte p-Dinitrodibenzyl vor. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde p-Diamidodibenzyl vom Schmelzpunkt 134° erhalten. Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit Xylol ausgekocht, wodurch eine kleine Menge p-Dinitrostilben extrahiert wurde. Letzteres wurde durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt und so in gelbroten Nadeln vom Schmelzpunkt 272° erhalten.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstand Diamidostilben vom Schmelzpunkt 227—228°.

Paranitrobenzylchlorid löste ich in einer grösseren Menge Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf, filtrierte die Lösung und versetzte dieselbe mit einer ziemlich konzentrierten wässerigen Auflösung von Ätzkali im Überschuss, worauf sich sofort ein voluminöser Niederschlag von schwefelgelben Flocken abschied. Derselbe wurde mit der Saugpumpe abfiltriert, zuerst mit heissem Wasser und darauf mit heissem Alkohol zur Entfernung der Kalilauge und etwa unzersetzten Nitrobenzylchlorids ausgewaschen.

Dieses Rohprodukt von Dinitrostilben erhielt ich durch Umkrystallisation aus Nitrobenzol chemisch rein, indem ich durch Erhitzen des Nitrobenzols im Ölbade und Eintragen der Substanz eine möglichst konzentrierte Lösung derselben erzielte.

Das Dinitrostilben bildet schöne gelbe, etwas grünlich schimmernde Nadeln vom Schmelzpunkt 280°.

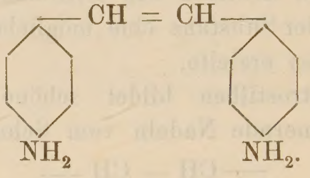


Das p-Dinitrostilben lieferte durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure p-Diamidostilben in folgender Weise: 10,0 fein zerriebenes p-Dinitrostilben wurden mit 100,0 Alkohol erwärmt und nach einiger Zeit 35,0 Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und 21,0 Zinn hinzugefügt und 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde nochmals in demselben Verhältnis Zinn und Salzsäure hinzugefügt und eine bis anderthalb Stunden

gekocht, bis die Farbe vollständig umgeschlagen war. Das Filtrat wurde vom Alkohol durch Abdestillation desselben befreit, mit konz. Salzsäure versetzt, worauf das Zinndoppelsalz sich ausschied; die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft, das Zinndoppelsalz in vielem Wasser aufgelöst und in die erhitzte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Aus dem Filtrat erhielt ich die Base p-Diamidostilben durch überschüssige Natronlauge; ein voluminöser, weisslicher Niederschlag, welcher auf dem Faltenfilter abfiltriert werden musste.

Durch Umkrystallisation aus Alkohol erhielt ich die reine Base in glänzenden, braungelben Nadeln vom Schmelzpunkt 227—228°. Die Ausbeute an reiner, nach angegebener Methode dargestellten Base war sehr gering, indem 120,0 p-Dinitrostilben nur 20,0 p-Diamidostilben lieferten.

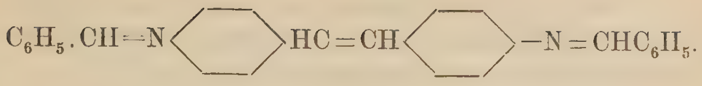


Auf eine heisse alkoholische Lösung von p-Diamidostilben liess ich zwei Moleküle Benzaldehyd einwirken. Die Reaktion trat sofort ein unter Bildung eines reichlichen, glänzende, zitronengelbe Blättchen darstellenden Niederschlages. Durch Umkrystallisation aus Benzol wurde das Produkt rein erhalten, vom Schmelzpunkt 248°.

$C_{28}H_{22}N_2$.

Die Analyse ergab:

Berechnet.	Gefunden.
C. 87,04 %,	C. 87,26 %,
H. 5,69 %,	H. 5,87 %,
N. 7,25 %.	N. 7,46 %.



In derselben Weise liess ich Salicylaldehyd auf p-Diamidostilben, in heissem Alkohol gelöst, einwirken.

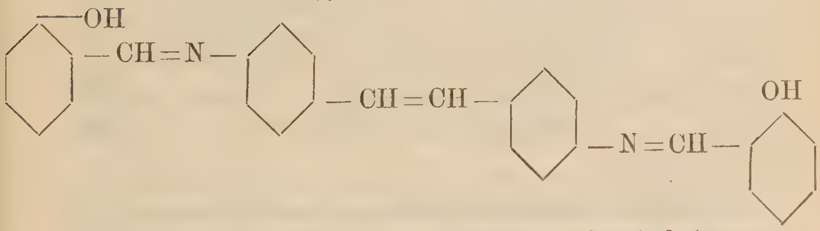
Es bildete sich ebenfalls sofort ein voluminöser Niederschlag von glänzenden, gelben Blättchen. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert bildeten sich sehr schöne, goldglänzende, gelbe Krystallblättchen. Der Schmelzpunkt lag bei 258°.

Das Produkt löste sich noch in Benzoësäureäthylester.

Die Analyse ergab, dass ebenfalls 2 Moleküle Wasser ausgetreten waren durch Einwirkung von 2 Molekülen Salicylaldehyd auf p-Diamidostilben.

$C_{28}H_{22}N_2O_2$.

Berechnet.	Gefunden.
C. 80,38 %,	C. 80,27 %,
H. 5,26 %,	H. 5,45 %,
N. 6,69 %,	N. 6,88 %.
O. 7,65 %.	



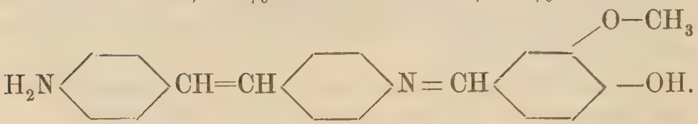
Zu einer Auflösung von p-Diamidostilben in heissem Alkohol fügte ich eine alkoholische Lösung von zwei Molekülen Vanillin. Die Lösung nahm sofort eine rotbraune Färbung an; eine Abscheidung von Krystallen erfolgte jedoch noch nicht. Längeres Erhitzen auf dem Wasserbade und ein Stehen von einigen Stunden bewirkten die Bildung von warzenförmigen Krystallen.

Durch Umkrystallisation aus absolutem Alkohol, mit wenig Wasser verdünnt, bildeten sich braunrote Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 181°.

Die Analyse ergab, dass nur ein Molekül Vanillin auf p-Diamidostilben eingewirkt hatte.

$C_{22}H_{20}N_2O_2$.

Berechnet.	Gefunden.
N. 8,13 %.	N. 8,51 %.

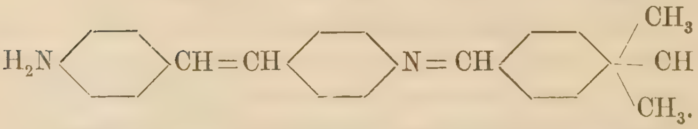


Bei der Einwirkung von Cuminol auf p-Diamidostilben, gelöst in heissem Alkohol, bildeten sich sofort gelbe Krystallblättchen, welche durch Umkrystallisation aus Benzol rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 195°.

Die Analyse zeigte, dass auch hier nur ein Molekül Cuminol sich mit dem p-Diamidostilben verbunden hatte.

$C_{24}H_{24}N_2$.

Berechnet.	Gefunden.
N. 8,23 %.	N. 8,48 %.

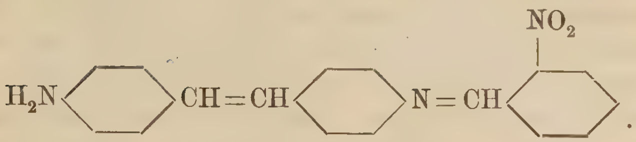


Ebenso ging die Einwirkung von Nitrobenzaldehyd auf p-Diamidostilben vor sich. Es bildete sich sogleich ein reichlicher Niederschlag von roten Krystallnadeln, welche, aus Xylol umkrystallisiert, ziegelrote, sehr feine Nadeln vom Schmelzpunkt 238° lieferten.

Die Analyse ergab, dass auch hier nur ein Molekül Nitrobenzaldehyd sich mit p-Diamidostilben vereinigt hatte.

$C_{21}H_{17}N_3O_2$.

Berechnet.	Gefunden.
N. 12,24 %.	N. 11,91 %.



Nach Skraup erhält man durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol Chinolin.

Diese Reaktion wandte ich in gleicher Weise auf p-Diamidostilben an, nur statt Nitrobenzol benutzte ich als Oxydationsmittel das o-Nitrophenol.

Para-Diamidostilben .	5,25
O-Nitrophenol . . .	3,6
Konzentr. Schwefelsäure	15,0
Glycerin	18,0

wurden in einem Kolben, welcher mit Rückflusskühler versehen war, langsam erhitzt. Sobald die Reaktion sich bemerkbar machte durch schwache Dämpfe, wurde sofort die Flamme entfernt, um die Sublimation des o-Nitrophenols in den Kühler grösstenteils zu verhindern und die Heftigkeit der Reaktion abzuschwächen. Darauf erhitzte ich mit der Flamme abermals, und nach etwa einer Stunde war der Vorgang vollendet.

Nach dem Erkalten der Mischung gestand der Inhalt des Kolbens zu einer dunkelbraun gefärbten Krystallmasse. Dieselbe wurde in viel heissem Wasser gelöst, das überschüssige o-Nitrophenol mittelst Wasserdampf abdestilliert und darauf Natronlauge im Überschuss zugesetzt. Es schied sich eine schwarzbraune, teerartige, bald fest werdende Substanz ab. Abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen, zerrieb ich die Masse und liess sie trocknen.

Mit siedendem Toluol ausgezogen, erhielt ich die Base nach einiger Zeit in warzenartigen, gelben Krystallen. Das Auskochen der Substanz mit Toluol wurde so oft wiederholt, wie sich noch Kryställchen ansetzten. Die Lösung in Toluol fluorescierte stark; durch längeres Stehen an der Luft färbte sich das Produkt braun. Durch Umkrystallisation aus Benzol wurde die Base rein erhalten und bildete hellbraune, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 205°.

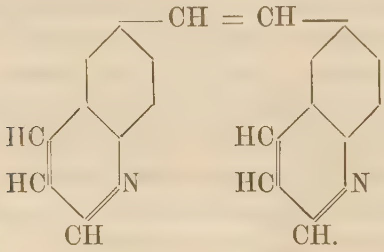
Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Berechnet.	Gefunden.
C. 85,10 %,	C. 85,28 %,
H. 4,96 %,	H. 5,13 %,
N. 9,92 %.	N. 9,98 %.

Das neue Produkt hatte die Formel

$$C_{20}H_{14}N_2$$

von folgender Konstitution:



Diese Base führt den Namen Dichinolyläthylen; sie ist löslich in Benzol, Xylol, Alkohol. In diesen Lösungsmitteln zeigt sie keine Fluorescens; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Das salzsaure Salz $C_{20}H_{14}N_2(HCl)_2$ erhielt ich durch tropfenweisen Zusatz von konzentr. Salzsäure zu einer ziemlich eingeengten alkoholischen Lösung von Dichinolyläthylen. Nach kurzer Zeit setzten Krystalle an, welche aus glänzenden, braunen Säulen bestanden. Das salz-

saure Salz war leicht löslich in Wasser und fluorescierte in der Verdünnung.

Die Analyse ergab:

Berechnet.	Gefunden.
Cl. 20,00 %.	Cl. 19,94 %.

Das schwefelsaure Salz

$$C_{20}H_{14}N_2(H_2SO_4)$$

erhielt ich durch Auflösung der Base in gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser in hellbraunen, feinen Nadeln. Das Salz löste sich ebenfalls leicht in Wasser und zeigte stärkere Fluorescenz als das salzsaure Salz.

Die Analyse ergab:

Berechnet.	Gefunden.
S. 8,42 %.	S. 8,37 %.

Gleichwie das Chinolin durch nascirenden Wasserstoff in Tetrahydrochinolin bei längerer Einwirkung übergeführt wird, so unterwarf ich das Dichinolyläthylen einer gleichen Behandlung. Die Reduktion der Base geschah mit Zinn und starker Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Die anfänglich dunkelbraune salzsaure Lösung hatte sich nach Verlauf von stark zwei Stunden in eine schwach gelbliche umgewandelt. Vom Zinn abfiltriert, mit Natronlauge bis zur Lösung des Zinnhydroxyds übersättigt, schüttelte ich die Mischung mit Äther aus, in welchem die neue Base sich mit sehr starker Fluorescenz auflöste. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein gelbroter amorpher Körper zurück, der unter dem Mikroskop sich als Öltropfen erwies. Die Ausbeute war sehr gering, etwa $^1/_6$ der angewandten Substanz.

Durch zweimalige Umkrystallisation aus reinem Benzol wurde die Base rein erhalten; sie bildete gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 194°.

Bei längerem Stehen an der Luft färbten sich die Krystalle dunkelgelb bis bräunlich.

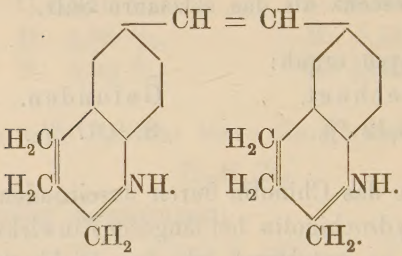
Das Dichinolyläthylen war durch Aufnahme von acht Wasserstoffatomen in:

Octohydrodichinolyläthylen

übergegangen, wie die Analyse zeigte:

Für $C_{20}H_{22}N_2$.

Berechnet.	Gefunden.
C. 82,72 %,	C. 82,94 %,
H. 7,58 %,	H. 7,87 %,
N. 9,65 %.	N. 9,77 %.



Diese Base Octohydrodichinolyläthylen ist löslich in Benzol, leicht in absolutem Alkohol, schwerer in gewöhnlichem. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit einem Tropfen konzentr. Salzsäure trat blutrote Färbung ein.

Da die sekundären Basen mit salpetriger Säure Nitrosamine liefern, so musste diese Reaktion auch bei gefundener Base, als einer zweiwertigen, zutreffen.

Die alkoholische Lösung des Octohydrodichinolyläthylens in möglichst konzentrierter Form versetzte ich mit einigen Tropfen Salzsäure und verdünnte stark mit Wasser. In die gut gekühlte Lösung wurde Natriumnitrit, welches in wenig Wasser gelöst war, unter Umrühren langsam eingetragen, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das gebildete gelbliche, amorphe Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet

und aus reinem Benzol umkrystallisiert. Es bildeten sich braungelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 202—203°.

Die neue Base war das

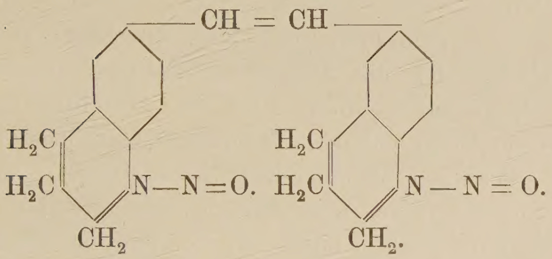
Hexahydrodichinolyläthylendinitrosamin.

Eine Probe des Körpers gab mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung, welche auf Zusatz von Alkalilauge in eine blaue Farbe umschlug.

Die Analyse ergab:

Für $C_{20}H_{20}N_4O_2$.

Berechnet.	Gefunden.
C. 68,96 %,	C. 69,18 %,
H. 5,74 %,	H. 5,85 %,
N. 16,09 %.	N. 16,28 %.



Die Base war leicht löslich in Alkohol; Äther löste dieselbe nur wenig.

Lebenslauf.

Am 30. Oktober des Jahres 1863 auf dem Gute meines Vaters zu Marienaue, Regierungsbezirk Stettin, geboren, erhielt ich mit dem 6. Jahre den ersten Unterricht durch einen Hauslehrer und dann durch eine Erzieherin. Mit dem 11. Jahre besuchte ich das Gymnasium der Stadt Pyritz in Pommern von der Quinta an und verliess dasselbe mit dem Reifezeugnis für Prima.

Nach gefasstem Entschluss, Apotheker zu werden, absolvierte ich die dreijährige Lehrzeit in Oebisfelde bei Magdeburg, worauf ich das Gehilfenexamen in letzterer Stadt mit dem Prädikate „Gut" bestand.

Während meiner Konditionszeit war ich zuerst in Andernach am Rhein thätig, genügte dann meiner Militärpflicht als Einjähr.-Freiwilliger in Mainz beim 118. Infanterie-Regiment und konditionierte ferner in Mainz und Hamburg.

Das erste Semester meiner Studienzeit war ich in München, sämtliche übrigen 6 in Erlangen immatriculiert. Das Staatsexamen als Apotheker bestand ich im April 1892, worauf ich weitere 4 Semester studierte und zu Anfang des Sommersemesters 1894 die Promotion erhielt.